



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09291020 A**(43) Date of publication of application: **11 . 11 . 97**

(51) Int. Cl

A61K 7/48
A61K 7/00
A61K 7/40

(21) Application number: **08107253**(22) Date of filing: **26 . 04 . 96**(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **HOSOKAWA MASARU**
KAWADA YUZO
YAMAZAKI SEIJI

(54) **SKIN COSMETIC**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a skin cosmetic capable of blocking irritation of skin from the outside, excellent in effect capable of preventing or improving roughed skin, especially accompanied by inflammatory, hardly having stickiness to skin and capable of providing smooth feeling.

SOLUTION: This skin cosmetic contains (i) a polymer having silicon chain and (ii) a polymer having hydroxyl

group (e.g. polyvinyl alcohol). An organopolysiloxane (having 50000-500000 weight average molecular weight) bonded to a segment of a poly(N-acylalkyleneimine), a random copolymer represented by the formula $[A]_a[B]_b[C]_c$ [(a) is an integer of 100-3000; (b) is 2-50; (c) is 1-25] and comprising A, B and C units or an organopolysiloxane derivative having a sugar residue is preferably used as the polymer (i). The relationship between surface tension γ_i and surface tension γ_{ii} of the polymer (ii) is preferably $\gamma_i < \gamma_{ii}$.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-291020

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/48		A 6 1 K	7/48
	7/00			7/00
				J
				W
	7/40		7/40	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-107253	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月26日	(72) 発明者	細川 勝 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社 社研究所内
		(72) 発明者	川田 裕三 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社 社研究所内
		(72) 発明者	山崎 誠司 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社 社研究所内
		(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 皮膚化粧料

(57) 【要約】

【解決手段】 (i) シリコーン鎖を有するポリマー及び (ii) ヒドロキシ基を有するポリマーを含有し、皮膚に塗布したときに皮膚上で被膜を形成する皮膚化粧料。

【効果】 皮膚が受ける外界からの刺激を積極的に遮断し、かつ皮膚表面からの水蒸散を抑制することにより、肌荒れ、特に炎症を伴った肌荒れに有効であり、かつべたつきの少ない、滑らかな感触を付与することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) シリコン鎖を有するポリマー及び (ii) ヒドロキシ基を有するポリマーを含有し、皮膚に塗布したときに皮膚上で被膜を形成することを特徴とする皮膚化粧料。

【請求項 2】 ポリマー (i) の表面張力 γ_i とポリマー (ii) の表面張力 γ_{ii} が $\gamma_i < \gamma_{ii}$ の関係にある請求項 1 記載の皮膚化粧料。

【請求項 3】 皮膚上に形成された被膜が表面偏析を生ずるものである請求項 2 記載の皮膚化粧料。

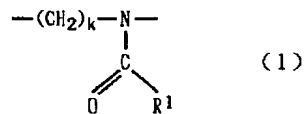
【請求項 4】 皮膚上に形成された被膜の皮膚に接する側がポリマー (ii) で形成され、表面側がポリマー

(i) で形成されたものである請求項 2 又は 3 記載の皮膚化粧料。

【請求項 5】 ポリマー (i) が次の成分 (a)、(b) 又は (c) :

(a) 分子内のオルガノポリシロキサンにセグメントの末端又は側鎖において、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して下記一般式 (1) ;

【化 1】

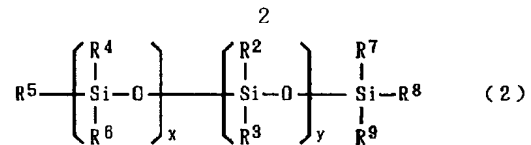


(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1~22 のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 k は 2 又は 3 の数を示す) で表される繰り返し単位からなるポリ (N-アシルアルキレンイミン) のセグメントと結合してなる重量平均分子量 50,000~500,000 のオルガノポリシロキサンであって、オルガノポリシロキサンにセグメントと該ポリ (N-アシルアルキレンイミン) のセグメントとの重量比が 98/2~40/60 であるオルガノポリシロキサン、(b)

[A]、[B]、[C]。(a は 100~3,000 の整数、b は 2~50 の整数、c は 1~25 の整数) で表される A 単位、B 単位及び C 単位からなるランダム共重合体であって、A 単位は骨格を形成し、B 単位及び C 単位の共重合しうる少なくとも 1 種のモノマーであって、全重合体量の 20~89.9% であり、B 単位は A 単位及び C 単位の共重合しうる少なくとも 1 種の親水性のマクロモノマーであって、全重合体量の 10~60% であり、C 単位は A 単位及び B 単位の共重合しうる少なくとも 1 種のポリシロキサンマクロマーであって、全重合体量の 0.1~20% であり、重量平均分子量が 10,000 以上であり、少なくとも 2 つ以上のガラス転移温度 (T_g) を有し、主鎖に対応する第 1 T_g は 0℃ 以下であり、親水性高分子側鎖に対応する第 2 T_g は 25℃ 以上であるランダム共重合体、(c) 下記一般式

(2) ;

【化 2】



* (式中、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数 1~8 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は同一又は異なって、少なくとも一つが $\text{---R}^{10}\text{---O---G}$ (R^{10} は炭素数 2~20 の 2 価の有機基、G はオリゴ糖、単糖又は多糖から誘導されるグリコシル基で表される基を示し、残りは炭素数 1~8 の炭化水素基又はヒドロキシ基を示し、 x 及び y は同一又は異なって 0 又は正数を示し、かつ 1,000 < $x+y$ < 10,000 である) で表される糖残基を有するオルガノポリシロキサン誘導体である請求項 1~4 のいずれか 1 項記載の皮膚化粧料。

【請求項 6】 ポリマー (i) が常温、常圧で固体で、水又は低級アルコールに溶解又は完全に分散可能なものである請求項 1~5 のいずれか 1 項記載の皮膚化粧料。

【請求項 7】 ポリマー (i) が成分 (a) である請求項 5 記載の皮膚化粧料。

【請求項 8】 ポリマー (ii) がポリビニルアルコール、ポリオキシエチレングリコール、コラーゲン及びその誘導体、プルラン、キチン及びその誘導体、キトサン及びその誘導体から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1~7 のいずれか 1 項記載の皮膚化粧料。

【請求項 9】 ポリマー (ii) がポリビニルアルコールである請求項 8 記載の皮膚化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、皮膚化粧料に関し、更に詳しくは、外界からの刺激を遮断することができ、特に炎症を伴う肌荒れの防止及び改善効果に優れ、肌に対してべたつきの少ない滑らかな感触を付与することができる皮膚化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧料や皮膚外用剤などに求められる効果のひとつとして、肌荒れの防止及び改善効果がある。従来、このような効果を得るために、化粧料や皮膚外用剤にはグリセリン、マルチール、1,3-ブチレングリコール等の各種多価アルコールや、ヒアルロン酸、カルボキシメチルキチン等の多糖類、各種アミノ酸などが保湿剤として配合されている。また、いわゆる皮膚のターンオーバーを早める目的で、皮膚の新陳代謝を促進するビタミン A や角質層を剥離する α -ヒドロキシ酸を配合した製品も近年上市されている。

【0003】しかしながら、保湿剤を多量に配合するとべたつきが生じるという問題があり、ビタミン A 誘導体などは、炎症を伴ったターンオーバーが亢進しすぎた状態の皮膚に用いた場合、かえって炎症を促進する等の問題があった。また、 α -ヒドロキシ酸は、高温で使用する、肌トラブルを起こすことが報告されている。更

に、上記のような保湿剤もこのような炎症を伴う肌荒れには十分な改善効果を発揮できないという問題点があった。

【0004】このため、炎症に伴う肌荒れに有効なものとして、植物抽出物の抗炎症作用によりターンオーバー亢進を抑制する外用剤（特開平3-19809号公報）が開示されている。しかしながら、この外用剤は、すでに炎症が起こっている肌を使用することにより、事後処理的に皮膚を治癒させるものであり、皮膚の受ける外界からの刺激を積極的に遮断するものでないため、肌荒れ防止効果は望めなかった。また、肌荒れを起こしている皮膚は外界からの刺激により更に肌荒れを悪化させるという悪循環を起こすものであるが、それを防ぐこともできなかった。

【0005】一方、皮膚を化学薬品や刺激性物質などから守るため、皮膚表面に塗布することにより被膜を形成する保護被膜剤が知られている。古くはセルロース誘導体をアセトン、酢酸エチル等の有機溶媒に溶解したものが使用されたり、アクリル酸系ポリマーのイソプロパノール溶液（特開昭63-10490号公報）が使用されていた。しかし、これらの保護被膜剤は、使用されている有機溶媒が皮膚、粘膜、炎症部位等を刺激したり、形成した被膜が皮膚から除去しがたい等の問題があった。また、ポリマーとして、ポリアンテス属に属する植物由来の酸性ヘテロ多糖類を用いる試みもなされているが（特開平5-339141号公報）、日焼け等のひどい返照性の肌荒れには十分に対応することができなかった。

【0006】近年、P. M. Eliasらにより、特定のポリマーを用いて荒れた状態の皮膚表面からの水分蒸散量を抑制することにより、皮膚が改善されることが報告されている（J. Clin. Invest., 87, 1688, 1991）。また、化粧品原料として汎用されているポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、コラーゲン及びその誘導体、プルラン、キチン及びその誘導体、キトサン及びその誘導体は水蒸気蒸散抑制効果が高いポリマーであるが、このようなポリマーが皮膚上に形成する被膜は化粧品中の保湿剤等により容易に可塑化され、高いべたつき感を与えるものであるため、このようなポリマー単独では十分なスキンケア効果と良好な

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、皮膚が受ける外界からの刺激を積極的に遮断し、かつ皮膚表面からの水蒸散を抑制することにより、肌荒れ、特に炎症を伴った肌荒れの改善に有効であり、かつべたつき少ない、滑らかな感触を付与することができる皮膚化粧料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的を達

成するために鋭意研究の結果、シリコーン鎖を有するポリマーとヒドロキシ基を有するポリマーを組合わせて用い、皮膚に塗布したときに皮膚上で被膜を形成する皮膚化粧料が、皮膚が受ける外界からの刺激を遮断し、皮膚表面からの水蒸散を抑制して、肌荒れ、特に炎症を伴った肌荒れを改善させ、かつべたつきの少ない、滑らかな感触を付与しうることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、(i) シリコーン鎖を有するポリマー及び(ii) ヒドロキシ基を有するポリマーを含有し、皮膚に塗布したときに皮膚上で被膜を形成することを特徴とする皮膚化粧料を提供するものである。

【0010】

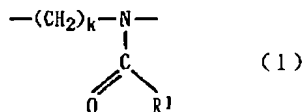
【発明の実施の形態】本発明で用いられる(i) シリコーン鎖を有するポリマーとしてはポリマーの主鎖又は側鎖にSiを含有しているものであって、皮膚に塗布したときに被膜を形成しうるものであればいずれでもよい。このようなポリマーとしては、例えばオキサゾリン変性オルガノポリシロキサン、ポリシロキサンマクロマーを含む共重合体、糖残基オルガノポリシロキサン誘導体、アルキル変性シリコーン、高重合ポリメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0011】本発明においては、ポリマー(i)として、下記の(a)～(c)を用いることが好ましい。

(a) 分子内のオルガノポリシロキサンのセグメントの末端又は側鎖において、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して下記一般式(1)；

【0012】

【化3】



【0013】(式中、R¹は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、kは2又は3の数を示す)で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントと結合してなる重量平均分子量50,000～500,000のオルガノポリシロキサンであって、オルガノポリシロキサンのセグメントと該ポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントとの重量比が98/2～40/60であるオルガノポリシロキサン(以下、オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンという)

【0014】上記式(1)で表される繰り返し単位において、基R¹で示される炭素数1～22のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシ

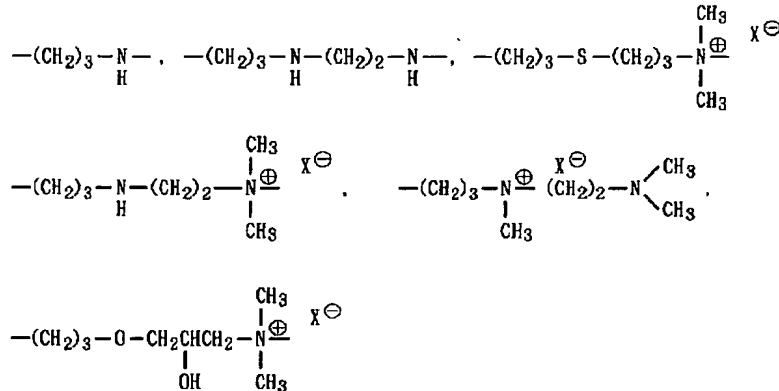
ル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ドコシル基等の直鎖状のアルキル基及び炭素数3以上の直鎖アルキル基に対応する分岐状のアルキル基を挙げることができる；シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる；アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などを挙げることができる；アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフ

*チル基、アンスリル基、ピレニル基、ペリレニル基などを挙げることができる。R¹としては、これらのなかでも炭素数1～3のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

【0015】オルガノポリシロキサンにセグメントとポリ(N-アシルアルキレンイミン)との結合において介在するヘテロ原子を含むアルキレン基の具体例としては、次式；

【0016】

【化4】



【0017】(式中、X⁻は四級アンモニウム塩の対イオンを示す)で示す基などを挙げることができる。

【0018】(a)のオキサゾリン変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、皮膚に対する滑らかな感触を与え、また製造の容易性の点から50,000～500,000であり、好ましくは100,000～500,000である。

【0019】また、(a)のオキサゾリン変性オルガノポリシロキサンは、水又は低級アルコールに対する溶解又は分散しやすさと皮膚に対する滑らかな感触を与える点からオルガノポリシロキサンのセグメントとポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントとの重量比は98/2～40/60であり、好ましくは92/8～45/55である。このようなオキサゾリン変性オルガノポリシロキサンは、例えば、特開平5-25025号公報記載の方法により製造することができる。

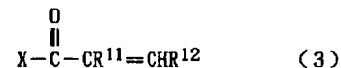
【0020】(b) [A]、[B]、[C]。(aは100～3,000の整数、bは2～50の整数、cは1～25の整数)で表されるA単位、B単位及びC単位からなるランダム共重合体であって、A単位は骨格を形成し、B単位及びC単位の共重合しうる少なくとも1種のモノマーであって、全重合体量の20～89.9%であり、B単位はA単位及びC単位の共重合しうる少なくとも1種の親水性のマクロモノマーであって、全共重合体量の10～60%であり、C単位はA単位及びB単位の共重合しうる少なくとも1種のポリシロキサンマクロマーであって、全共重合体量の0.1～20%であり、重量平均分子量が10,000以上であり、少なくとも2つ以上のガラス転移温度(T_g)を有し、主鎖に対応す※50

※第1 T_gは0℃以下であり、親水性高分子側鎖に対応する第2 T_gは25℃以上であるランダム共重合体

【0021】A単位のモノマーとしては、例えば下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0022】

【化5】



【0023】〔式中、Xは-OH、-OM、-OR、-NH₂、-NHR及び-N(R)₂から選ばれる基を示す(Mはカチオンであり、具体的にはNa⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、NH₄⁺、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム基が挙げられる。Rは水素原子、C₁～C₈の直鎖又は分岐鎖アルキル、N、N-ジメチルアミノエチル、メチル四級化N、N-ジメチルアミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル及び2-エトキシエチル基から選ばれる基を示す)。R¹¹及びR¹²は水素原子、C₁～C₈の直鎖又は分岐鎖アルキル、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエチル及び2-エトキシエチルから選ばれる基を示す〕

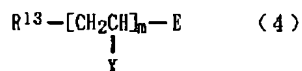
A単位のモノマーとしては、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、N-オクタチルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノアクリレート等が好ましい。

【0024】B単位の親水性マクロモノマーとしては、例えば下記式(4)、(4')で表されるものが挙げら

れる。

【0025】

【化6】

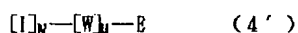


【0026】〔式中、R¹³は水素原子、C₁～C₆の直鎖又は分岐鎖アルキルベンジルから選ばれるものを示し、Xは2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、4-ジメチルアミノエチルベンゼン、4-アミノエチルベンゼン、4-ジメチルアミノエチルベンゼン、4-アミノエチルベンゼン及び薬学的に許容できるこれらの塩、C₁～C₄アルキル四級化合物から選ばれるものを示し、EはA単位又はC単位と共重合しうるエチレン性不飽和基又はエチレン性不飽和基の末端が封鎖されたものであり、具体的にはビニル、アリル、アクロイル、メタクロイル、エタクロイルスチリル、2-ビニルベンジル、3-ビニルベンジル、4-ビニルベンジル、2-ビニルベンゾイル、3-ビニルベンゾイル、4-ビニルベンゾイル、1-ブテニル、イソブテニル、イソプレニル、シクロペンチル、シクロヘキセニル基が挙げられる。mは10～2、000の整数を示す〕

B単位のモノマーとしては、R¹²が1、1-ジフェニル-4-メチルペンチルであり、Xが2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、ヒドロクロライド塩、ヒドロプロマイド塩、メチル又はエチル四級化合物、特にメチル四級化2-ピリジンであるものが好ましい。

【0027】

【化7】



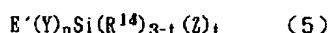
【0028】〔式中、Wはオキサゾリン、N-アルキルオキサゾリン、アルキレングリコール、N-ビニルカプロラクタム、アリルカプロラクタム、ビニルイミダゾル、ビニルフラン、アリルフラン、ビニルテトラヒドロフラン及びアリルテトラヒドロフランから選ばれるものを示し、Iはカチオン性開始剤、アニオン性開始剤及びフリーラジカル開始剤より選ばれる開始剤から誘導される化学種を示し、Eは前記と同じであり、Mは10～2、000の整数であり、Nは0又は1である。〕

【0029】B単位のモノマーとしては、Iが水素原子、水酸基、メチル基、エチル基、メトキシ基であるものが好ましい。

【0030】C単位のポリシロキサンマクロマーとしては、例えば下記式(5)で表されるものが挙げられる。

【0031】

【化8】



【0032】〔式中、R¹⁴は水素原子、低級アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアルキルアミノ基を示し、E'はA単位及びB単位に共重合しうるエチレン

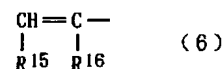
性不飽和部を示し、Yは2価の結合基を示し、Zは数平均分子量が500～50、000の1価のシロキサン高分子部を示し、nは0又は1を示し、tは1～3の整数を示す〕

【0033】R¹⁴で示されるもののうち、低級アルキル基としては、炭素数1～6のもの、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アリール基としては、R¹において例示したものと同様のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、ブチルアミノ基等が挙げられる。

【0034】E'はA単位とB単位に共重合しうるエチレン性不飽和部であり、例えば下記式(6)；

【0035】

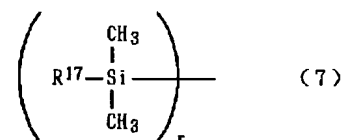
【化9】



【0036】〔式中、R¹⁵は水素原子又は-COOHであり、R¹⁶は水素原子、メチル基又は-CH₂COOHである〕で表されるものが挙げられる。式(5)において、Zは共重合条件下で本質的に未反応の、数平均分子量が500～50、000、好ましくは500～25、000の1価のシロキサン高分子部であり、例えば下記式(7)；

【0037】

【化10】



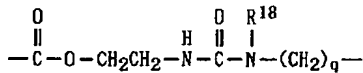
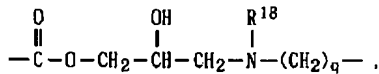
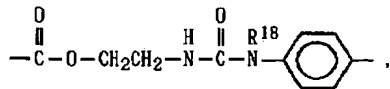
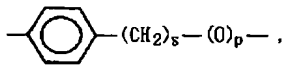
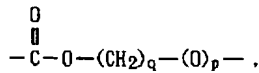
【0038】〔式中、R¹⁷はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリル基又は水素原子を示し、rは5～700の整数である〕で表されるものが挙げられる。R¹⁷のアルキル基としては、R¹において例示したものと同様のものが挙げられ、アルコキシ基、アルキルアミノ基としてはR¹⁴において例示したものと同様のものが挙げられる。

【0039】また、式(5)において、Yは2価の結合基であり、本発明においては下記式；

【0040】

【化11】

9



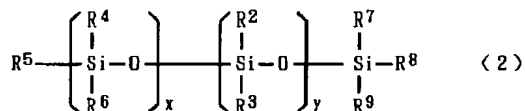
【0041】で表されるものが好ましい。式中、R¹⁸はアルキル基又は水素原子であり、アルキル基としては、R¹において例示したものと同様のものが挙げられる。pは0又は1であり、qは2～6の整数であり、sは0、1又は2である。

【0042】(b)のランダム共重合体は、全共重合体のうち、A単位は20～89.9%、好ましくは35～85%、B単位は10～60%、好ましくは20～55%、C単位は0.1～20%、好ましくは1～15%で構成される。また、A単位はB単位及びC単位のエチレン性不飽和部と結合し、骨格を形成し、B単位の高分子部は親水性側鎖を形成し、C単位の高分子部はポリシロキサン鎖を形成している。この共重合体は重量平均分子量が10,000以上、好ましくは15,000～1,000,000であり、共重合体は少なくとも2つの異なるガラス転移温度(T_g)を示し、約0℃以下、好ましくは-45～-120℃の骨格に対応する第1T_gと約25℃以上、好ましくは35～150℃の親水性高分子鎖に対応する第2T_gを示す。このようなランダム共重合体は、例えばWO95-06078記載の方法により製造することができる。

【0043】(c)下記一般式(2)；

【0044】

【化12】



【0045】(式中、R²及びR³は同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R⁴～R⁹は同一又は異なって、少なくとも一つが-R¹⁰-O-G(R¹⁰は炭素数2～20の2価の有機基、Gはオリゴ糖、単糖又は多糖から誘導されるグリコシル基で表される基を示し、残りは炭素数1～8の炭化水素基又はヒドロキシ基を示

10

し、x及びyは同一又は異なって0又は正数を示し、かつ1,000<x+y<10,000である)で表される糖残基を有するオルガノポリシロキサン誘導体

【0046】式中、R²及びR³で示される炭素数1～8の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基やフェニル基が好ましい。

尚、y個のR²及びR³は同一でも異なってもよい。R⁴～R⁹は同一又は異なって、少なくとも一つが-R¹⁰-O-Gである。R¹⁰で示される炭素数2～20の2価

10の有機基としては、例えば-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)COO(CH₂)₂-等が挙げられ、特に炭素数2～10のアルキレン基が好ましい。

【0047】また、Gで示される単糖、オリゴ糖又は多糖から誘導されるグリコシル基としては、例えばグルコシル基、マンノシル基、ガラクトシル基、リボシル基、アラビノシル基、キシロシル基、フルクトシル基等の単糖基、マルトシル基、セロビオシル基、ラクトシル基、マルトリオシル基等のオリゴ糖基、セルロース、澱粉等の多糖基が挙げられ、特に単糖基及びオリゴ糖基が好ましい。

【0048】R⁴～R⁹で示される炭化水素基のうち、炭素数1～8の炭化水素基としては、上記R²及びR³で示される基と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。また、x及びyは平均値を示し、0又は正数を示すが、xは500～3,000、特に1,000～3,000が好ましく、yは100～1,000、特に200～500が好ましい。更にx+yは1,000～10,000であり、特に1,000～3,000が好ましい。

【0049】このような糖残基を有するオルガノポリシロキサン誘導体は、例えば特開平6-145023号公報記載の方法により製造することができる。

【0050】本発明において、ポリマー(i)は常温、常圧で固体で、水又は低級アルコールに溶解又は完全に分散可能であるものが好ましく、特に(a)成分のオキサゾリン変性オルガノポリシロキサンが好ましい。

40 【0051】ポリマー(i)のシリコン鎖を有するポリマーは、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.001～30重量%、特に0.005～20重量%、更に0.005～10重量%となるように配合するのが好ましい。

【0052】本発明で用いられる(ii)ヒドロキシ基を有するポリマーとしては、皮膚に塗布したときに被膜を形成しうるものであれば天然又は合成ポリマーのいずれでもよい。このようなポリマーとしては、例えばラテックス類、酸性ヘテロ多糖類、ムコ多糖類、セルロース誘導体等の多糖類、ビニルポリマー類、ポリペプチド等

のヒドロキシ基を有するポリマーが挙げられる。より具体的には、ポリアンテス属 (Polianthes L.) に属する植物のカルス由来の酸性ヘテロ多糖類、ヒアルロン酸、カチオン化セルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、アラビアガム、グァーガム、ペクチン、ローカストビーンガム、ポリビニルアルコール、カラギーナン、マルトトリオース、ポリエチレングリコール、コラーゲン及びその誘導体、プルラン、キチン及びその誘導体、キトサン及びその誘導体などが挙げられる。

【0053】本発明において、ポリマー (ii) としてはポリビニルアルコール、ポリオキシエチレングリコール、コラーゲン及びその誘導体、プルラン、キチン及びその誘導体、キトサン及びその誘導体が好ましく、特にポリビニルアルコールが好ましい。

【0054】ポリマー (ii) のヒドロキシ基を有するポリマーは、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.001~30重量%、特に0.005~20重量%、更に0.005~10重量%となるように配合するのが好ましい。また、ポリマー (i) と (ii) との重量比は、(i) / (ii) = 5/95~95/5、特に15/85~85/15であるのが好ましい。

【0055】本発明の皮膚化粧料は、皮膚に塗布したときに皮膚上で被膜を形成するものである。そのためには、ポリマー (i) の表面張力 γ_i とポリマー (ii) の表面張力 γ_{ii} が $\gamma_i < \gamma_{ii}$ であるものを用いることがポリマー (i) を表面に優先的に偏在させる理由から(系の表面エネルギーを低くするため、表面エネルギーの低い成分が優先的に偏在する)好ましい。表面張力は、ポリマー (i) が15~35 dyn/cm、特に15~30 dyn/cm、ポリマー (ii) が40~75 dyn/cm、特に55~75 dyn/cmであるのが好ましい。表面張力は汎用の表面張力計で測定することができる。

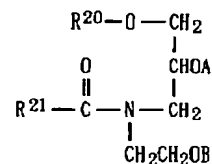
【0056】また、本発明の皮膚化粧料による被膜は、ポリマー (i) とポリマー (ii) を溶液又は分散液状態で混合したものを皮膚に塗布したときに皮膚上に形成され、表面偏析を生じ、被膜の皮膚側がポリマー (ii) であり、表面側がポリマー (i) であるものが好ましい。ここで、表面偏析とは、表面近傍に成分の一部が偏って析出している現象をいい、その現象はFT-IR-ATR (フーリエ変換赤外分光計-減衰全反射) 法、XPS (X線光電子分光)、EDX (エネルギー分散型X線分析)、TEM (透過型電子顕微鏡) 等の表面解析装置や電子顕微鏡等で観察できる。本発明の皮膚化粧料は、ポリマー (i) 及びポリマー (ii) のほか、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲において、通常の化粧品、医薬部外品、医薬品等に用いられる各種任意成分

を添加し、通常の方法に従って、液状、固形状、ペースト状、ジェル状、乳化物等の種々の形態とすることができる。また、通常の方法に従って、各種化粧料、皮膚外用剤等として適用することができる。

【0057】ここで用いられる各種任意成分としては、特に制限されないが、例えば油分、脂肪酸、ステロール類、界面活性剤、水溶性多価アルコール、粉体、シリコン類、その他成分等が挙げられる。より具体的には、油分としては、特に制限されず、例えば固体状又は液体状パラフィン、クリスタルオイル、セレシン、オズケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類、オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、イソプロピルステアリン酸エステル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、コレステロールイソステアレート等のエステル油、ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸、セタノール、ステアリルアルコール等の高級アルコール、天然抽出のスフィンゴシン誘導体、次の一般式；

【0058】

【化13】



【0059】(式中、 R^{20} は炭素数10~26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルキル基を示し、 R^{21} は炭素数9~25の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルキル基を示し、A及びBは水素原子又は糖類残基を示す)で表される合成スフィンゴシン誘導体などを挙げる事ができ、これらは1種以上を用いることができる。

【0060】これらの油分を配合する場合には、全組成中に0.001~50重量%、特に0.005~30重量%配合するのが好ましい。

【0061】脂肪酸としては、例えばリノール酸、 γ -リノレイン酸、コリンビン酸、ニコサー (η -6, 9, 13)-トリエン酸、アラキドン酸、 α -リノレイン酸、テムノドン酸、ヘキサエン酸、イソステアリン酸、ウンデシレン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、ミリスチン酸、ヤシ油脂肪酸、ラウリン酸、ラノリン酸、DHAのほか、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ脂肪酸、セチルリン酸等のモノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸等を挙げる事ができる。

【0062】これらの脂肪酸を配合する場合には、全組成中に0.001~30重量%、特に0.005~20重量%配合するのが好ましい。

【0063】ステロール類としては、例えばコレステロ

ール、プロビタミンD₃、カンペステロール、ステグマスタノール、ステグマステロール、5-ジヒドロコレステロール、 α -ス피ナステロール、パリストロール、クリオナステロール、 γ -シトステロール、ステماغステノール、サルガステロール、アペナステロール、エルゴスタノール、シトステロール、コルビステロール、コンドリラステロール、ポリフェラステロール、ハリクロナステロール、ネオスポンゴステロール、フコステロール、アプトスタノール、エルゴスタジエノール、エルゴステロール、22-ジヒドロエルゴステロール、ブラシカステロール、24-メチレンコレステロール、5-ジヒドロエルゴステロール、デヒドロエルゴステロール、フンギステロール、コレスタノール、コプロスタノール、ジモステロール、7-ヘトコレステロール、ラトステロール、22-デヒドロコレステロール、 β -シトステロール、コレスタトリエン-3 β -オール、コプロスタノール、コレスタノール、エルゴステロール、7-デヒドロコレステロール、24-デヒドロコレスタジオン-3 β -オール、エキレニン、エキリン、エストロン、17 β -エストラジオール、アンドロステ-4-エン-3 β 、17 β -ジオール、デヒドロエピアンドロステロン等を挙げることができ、これらは1種以上を用いることができる。

【0064】これらのステロール類を配合する場合には、全組成中に0.001~50重量%、特に0.005~30重量%配合するのが好ましい。

【0065】界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、脂肪酸アルカリ金属塩、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アルキルグリセリルエーテル等を挙げることができ、これらは1種以上を用いることができる。

【0066】これらの界面活性剤を配合する場合には、全組成中に0.001~50重量%、特に0.005~30重量%配合するのが好ましい。

【0067】水溶性多価アルコールとしては、分子内にヒドロキシル基を2以上含有するもの、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン及びジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、ショ糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトトリオース、スレイトール、エリスリトール、澱粉分解糖還元アルコールを挙げることができ、これらは1種以上を用いるこ

とができる。

【0068】これらの水溶性多価アルコールを配合する場合、配合量は剤型に応じて適宜設定することができるが、通常は全組成中に0.001~75重量%、特に0.1~25重量%配合するのが好ましい。

【0069】粉体としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ナイロンパウダー、ポリメチルシルセスキオキサン等の体質顔料、パールなどの無機顔料、赤色202、赤色226、黄色4、アルミニウムレーキ等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄などの紫外線防御用の無機粉体等を挙げることができる。これらの粉体は、メチルヒドロジェンメチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、メチルポリシロキサン等によるシリコーン処理、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルコール等によるフッ素処理、N-アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、レシチン処理、金属石鹸処理、脂肪酸処理、アルキルリン酸エステル処理等をしたものを用いることもできる。

【0070】これらの粉体を配合する場合、配合量は剤型に応じて適宜設定することができるが、通常は全組成中に0.001~50重量%、特に0.005~30重量%配合するのが好ましい。

【0071】シリコーン類としては、通常化粧料に配合されるものであれば特に制限されるものではなく、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンのほか、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のメチルポリシクロシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、更には、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン等の変性シリコーンなどを挙げることができる。

【0072】これらのシリコーン類を配合する場合、配合量は剤型に応じて適宜設定することができるが、通常は全組成中に0.001~50重量%、特に0.005~30重量%配合するのが好ましい。

【0073】その他の成分としては、例えば硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩；ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、トラガントガム、キサンタンガム、ヒアルロン酸、チューベロース抽出液、アガロース、アルギン酸ナトリウム等の粘度調整剤；パラベン等の防腐剤、pH調整剤、湿潤剤、紫外線吸収剤、色素、薬効成分、香料等を挙げることができる。本発明の皮膚化粧料のpHは2~11であるのが好ましく、特に3~8であると、皮膚の正常な生理機能を保持できるので好ましい。

【0074】

【発明の効果】本発明の皮膚化粧品は、皮膚が受ける外界からの刺激を積極的に遮断し、かつ、皮膚表面から水蒸散を抑制することにより、肌荒れ、特に炎症に伴った肌荒れに有効であり、かつべたつきの少ない、滑らかな感触を付与することができるものである。

【0075】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において示した表面張力は汎用の表面張力計により測定した値である。

【0076】製造例1（オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンA）の合成：硫酸ジエチル21.4g（0.139モル）と2-エチルー2-オキサゾリン331g（3.33モル）を脱水した酢酸エチル700gに溶解し、窒素雰囲気下5時間加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を得た。ここに側鎖1級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（分子量110,000、アミン当量4,840）560g（アミノ基にして0.116モル）の50%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、ジメチルシロキサン/N-プロピニルエチレンイミン共重合体を淡黄色ゴム状固体として得た（885g、収率97%、セグメントの重量比=51/49）。クロロホルムを展開溶媒としたゲル浸透型液体クロマトグラフィーから、ポリスチレン換算重量平均分子量は110,000であった。また、溶媒としてメタノールを用いた塩酸による中和滴定の結果、アミノ基が残存していないことを確認した。

【0077】製造例2（オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンB）の合成：硫酸ジエチル3.56g（0.023モル）と2-エチルー2-オキサゾリン27.5g（0.277モル）を脱水した酢酸エチル60gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ*

*（N-プロピオニルエチレンイミン）を得た。ここに側鎖1級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（分子量110,000、アミン当量20,800）400g（アミノ基にして0.0192モル）の50%酢酸エチル溶液を一括して加え、12時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、ジメチルシロキサン/N-プロピニルエチレンイミン共重合体を淡黄色ゴム状固体として得た（428g、収率99%、セグメントの重量比=98/2）。クロロホルムを展開溶媒としたゲル浸透型液体クロマトグラフィーから、ポリスチレン換算重量平均分子量は110,000であった。また、溶媒としてメタノールを用いた塩酸による中和滴定の結果、アミノ基が残存していないことを確認した。

【0078】実施例1

表1に示す組成の成分を攪拌混合することにより、皮膚化粧料を製造した。得られた皮膚化粧料について、肌荒れ改善度及び塗布後の滑らかさを評価した。

【0079】（評価方法）健康人5人の背中を日焼けさせ、モデル肌状態を調整した。この肌に各皮膚化粧料を1日2回、300μlずつ塗布した。1ヶ月後のコンダクタンス値を測定し、肌荒れ改善度を以下の式に従い評価した。また、塗布後の滑らかさについては、なめし皮に各皮膚化粧料を30μlずつ塗布し、乾燥後、表面試験機を用いて動摩擦係数を測定した。

【0080】

【数1】荒れ肌改善度 = (1ヶ月後のコンダクタンス) / (健康部のコンダクタンス)

【0081】

◎：150以上

○：149～100

×：99以下

【0082】

【表1】

成分 (重量%)	本発明品1	比較品1	比較品2	比較品3	比較品4
精製水	バ ラ ンス	バ ラ ンス	バ ラ ンス	バ ラ ンス	バ ラ ンス
エタノール	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
ピログルタミン酸イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
86%グリセリン	4. 0	4. 0	4. 0	4. 0	4. 0
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンA ^{*1}	0. 6	0. 6	0. 0	0. 0	0. 0
ポリビニルアルコール ^{*2}	0. 1	0. 0	0. 0	0. 1	0. 1
シルクペプチド ^{*3}	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	2. 0
肌荒れ改善度	◎	×	×	○	×
動摩擦係数	20. 1	21. 0	71. 4	65. 5	56. 7
表面偏析の有無	有	無	無	無	無

*1: 製造例1で得られたもの、表面張力30dyn/cm

*2: PVA-124C (クラレ社製)、表面張力60dyn/cm

*3: 8%水溶液 (シルクゲンGソルブル: 一丸ファルコス社製)

【0083】表1の結果から、本発明品は比較品に比べ、肌荒れ改善度に優れ、また、高い平滑性を与えるものであった。

【0084】実施例2

(成分)	(重量%)
ステアリン酸	2. 0
スクワラン	2. 0
コレステロール	3. 0
セタノール	7. 0
ホホバ油	2. 0
2-ヘキサデシルリン酸アルギニン塩	2. 0
ポリオキシエチレン (40) 硬化ヒマシ油	0. 5
グリセリン	10. 0
1, 3-ブチレングリコール	5. 0
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンB (製造例2) ^{*4}	0. 5
ポリビニルアルコール ^{*5}	0. 5
エタノール	8. 0
精製水	バランス
計	100. 0

*4: 表面張力25dyn/cm

*5: PVA-124C (クラレ社製)、表面張力60dyn/cm

【0086】実施例3

下記に示す処方の乳液 (pH=6. 0) を常法により製造した。

※

(成分)	(重量%)
パルミチン酸	0. 5
セタノール	1. 0
ホホバ油	5. 0
モノヘキサデシルリン酸ナトリウム塩	2. 0
モノステアリン酸ソルビタン	0. 5

*下記に示す処方のクリーム (pH=6. 0) を常法により製造した。

【0085】

【表2】

※【0087】

【表3】

19	20
グリセリン	15.0
マルチトール	5.0
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンB（製造例2） ⁴	1.0
ポリビニルアルコール ⁶	2.0
乳酸	2.0
エタノール	10.0
精製水	バランス
計	100.0

*6: PVA-124C（クラレ社製）、表面張力60 dyn/cm

【0088】実施例4

*【0089】

下記に示す処方化粧水（pH=6.0）を常法により製造した。

【表4】

*

（成分）	（重量%）
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンA（製造例1） ⁴	1.0
ポリビニルアルコール ⁷	1.0
クエン酸	1.0
86%グリセリン	15.0
ポリエチレングリコール（PEG1540；三洋化成社製）	2.0
エタノール	5.0
精製水	バランス
計	100.0

*7: PVA-124C（クラレ社製）、表面張力60 dyn/cm

【0090】実施例5

※【0091】

下記に示す処方ジェル（pH=6.0）を常法により製造した。

【表5】

※

（成分）	（重量%）
ポリアクリル酸（カーボポール；グットリッチ社製）	0.5
水酸化カリウム	0.15
86%グリセリン	10.0
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンA（製造例1） ⁴	1.0
ポリビニルアルコール ⁸	2.0
コハク酸	1.5
エタノール	10.0
精製水	バランス
計	100.0

*8: PVA-124C（クラレ社製）、表面張力60 dyn/cm

【0092】実施例6

★【0093】

下記に示す処方UVケア剤（pH=6.0）を常法により製造した。

【表6】

★

（成分）	（重量%）
スクワラン	1.0
ホホバ油	8.0
ポリアクリル酸（カーボポール；グットリッチ社製）	0.1
キサンタンガム	0.1
2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート	3.0
4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン	3.0
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンB（製造例2） ⁴	2.0
ポリビニルアルコール ⁹	2.0
グリセリン	2.0
1,3-ブチレングリコール	2.0

21	22
エタノール	10.0
精製水	バランス
計	100.0

*9: PVA-124C (クラレ社製)、表面張力60 dyn/cm

【0094】実施例2～6で得られた皮膚化粧料は、い * 下記に示す処方の化粧水 (pH=6.0) を常法により製造した。
ずれも肌荒れ改善効果に優れ、また、高い滑らかな感触
を与えるものであった。 【0096】

【0095】実施例7

* 【表7】

(成分)	(重量%)
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンA (製造例1)	1.0
トリグルコ多糖*10	1.0
クエン酸	1.0
1,3-ブチレングリコール	2.0
マルチトール	2.0
エタノール	5.0
精製水	バランス
計	100.0

*10: プルランPI-20 (林原商事社製)、表面張力58 dyn/cm

【0097】実施例8

※ 【0098】

下記に示す処方の化粧水 (pH=6.0) を常法により製造した。 20 【表8】

※

(成分)	(重量%)
オキサゾリン変性オルガノポリシロキサンB (製造例2)	1.0
ポリオキシエチレングリコール	1.0
クエン酸	1.0
86%グリセリン	4.0
エタノール	5.0
精製水	バランス
計	100.0

*: Polyo x N-3000 (ユニオンカーバイド社製)、表面張力54 dyn/cm